

Structures du Cyclohexyl-1 [(Cycloheptylamino-4 pyridyl-3)sulfonyl]-3 Urée et de l'Hydrogénonitrate du Cyclohexyl-1 [(Cyclooctylamino-4 pyridyl-3)sulfonyl]-3 Urée

PAR L. DUPONT ET O. DIDEBERG

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique B5, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

ET B. MASEREEL, J. DELARGE, M. SCHYNTS ET B. PIROTTE

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Institut de Pharmacie F1, Université de Liège, rue Fusch 3–5, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 10 janvier 1991, accepté le 4 avril 1991)

Abstract. (I) 1-Cyclohexyl-3-[(4-cycloheptylamino-3-pyridyl)sulfonyl]urea, $C_{19}H_{30}N_4O_3S$, $M_r = 394.54$, hexagonal, $R\bar{3}$, $a = 27.060$ (9), $c = 16.719$ (2) Å, $\gamma = 120^\circ$, $V = 10602.3$ (1) Å³, $Z = 18$, $D_x = 1.112$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 13.2$ cm⁻¹, $F(000) = 3816$, $T = 290$ K, final $R = 0.084$ for 2792 observed reflections. Disorder was observed in the cycloheptyl group. The conformation of the pyridylsulfonylurea allows an intramolecular hydrogen bond N—H...N of 2.881 (3) Å. Some geometrical parameters indicate a proton transfer from the SO₂N group to the pyridyl ring. There is an intermolecular hydrogen bond N(pyridinium)...O(ketone) 2.606 (8) Å. (II) 1-Cyclohexyl-3-[(4-cyclooctylamino-3-pyridyl)sulfonyl]urea hydrogen nitrate, $C_{20}H_{33}N_4O_3S^+ \cdot NO_3^-$, $M_r = 471.58$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.762$ (1), $b = 11.441$ (2), $c = 14.511$ (2) Å, $\alpha = 80.04$ (1), $\beta = 81.73$ (1), $\gamma = 73.91$ (1)°, $V = 1213.2$ (1) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.291$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 14.6$ cm⁻¹, $F(000) = 504$, $T = 290$ K, final $R = 0.089$ for 3171 observed reflections. Disorder was observed in the cyclooctyl group. The conformation of the sulfonylurea chain leads to an N—H...O intramolecular bond 2.815 (7) Å. Molecules are linked together by three N—H...O hydrogen bonds in which the pyridinium cation and nitrate anion are involved, and by van der Waals interactions.

Introduction. Comme le torasémide dont la structure est déterminée (Dupont, Lamotte, Campsteyn & Vermeire, 1978; Dupont, Campsteyn, Lamotte & Vermeire, 1978), le cyclohexyl-1 [(cycloheptylamino-4 pyridyl-3)sulfonyl]-3 urée (I) (Fig. 1a) et le cyclohexyl-1 [(cyclooctylamino-4 pyridyl-3)sulfonyl]-3 urée (II) (Fig. 1b) sont particulièrement étudiés en tant qu'inhibiteurs du co-transport $Na^+/K^+/2Cl^-$. Le remplacement du toluyl et de l'isopropyl du torasémide par deux radicaux du type cycloalkyl

permet de diminuer la polarité et d'accroître la lipophilie de ces molécules avec pour conséquence de nouveaux inhibiteurs potentiels à longue durée d'action, plus difficilement métabolisables que le torasémide et susceptibles de posséder des propriétés pharmacocinétiques différentes.

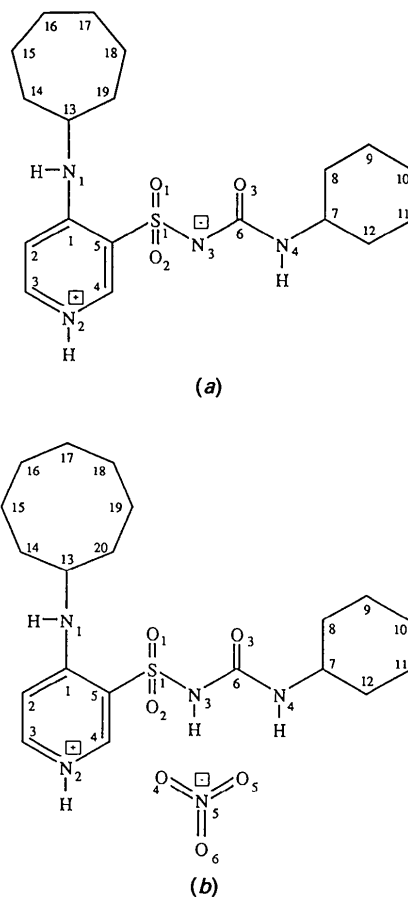


Fig. 1. Formule du composé (a) (I) et (b) (II).

La détermination de leurs structures cristallines contribue à l'étude des relations structure-activité par modification des groupements hydrocarbonés en 4 de la pyridine et en 1 de la fonction urée.

Les procédés de synthèse et les résultats pharmacologiques seront publiés ultérieurement.

Partie expérimentale. (I) Cristallisé dans un mélange 80–20% méthanol-eau. Cristal incolore: $0,5 \times 0,5 \times 0,5$ mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 35 réflexions ($43,5 \leq 2\theta \leq 85,0^\circ$). Diffractomètre Siemens, 3764 réflexions mesurées, $6,5 \leq 2\theta \leq 118,0^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisé au graphite, balayage ω , 3614 réflexions indépendantes, $-30 \leq h \leq 30$, $0 \leq k \leq 30$, $0 \leq l \leq 18$, $R_{\text{int}} = 0,02$. Réflexions de référence: $5935 \leq F_o(033) \leq 6222$, $6460 \leq F_o(3\bar{3}3) \leq 6691$. Corrections d'absorption par la méthode semi-empirique de North, Phillips & Mathews (1968): facteurs de transmission compris entre 0,44 et 0,54. Structure déterminée avec *SHELXS86* (Sheldrick, 1986). Affinement basé sur *F* (matrice entière des équations normales) avec *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Facteurs de diffusion de *SHELX*. Facteurs de température anisotrope affinés pour les atomes autres que les H. Ceux-ci placés suivant une géométrie standard. Facteur *B* global affiné pour les H = 16,8 (7) Å². Facteur résiduel final $R = 0,084$ pour 2792 réflexions observées [$I > 2,5\sigma(I)$]. Poids unitaires. Les valeurs relativement élevées du facteur *R* et de certains facteurs de température, qui n'ont plus de sens physique, doivent être mises en relation avec le désordre probable au niveau du cycloheptyl. La présence d'un désordre n'est pas du tout inattendue car la transformation d'une conformation 'twist-chair' (énergie minima) à une conformation 'chair' requiert seulement de légères rotations autour des liaisons du cycle, avec une barrière de potentiel $< 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Hendrickson, 1961; Bixon & Lifson, 1967). Δ/σ final $< 0,2$. Limites des hauteurs de pic dans la série de Fourier-différence finale $-0,4$ et $0,4 \text{ e Å}^{-3}$.

(II) Cristallisé dans un mélange 80–20% méthanol-eau. Cristal incolore: $0,3 \times 0,7 \times 0,7$ mm. Paramètres de la maille déterminés à partir de 41 réflexions ($23,9 \leq 2\theta \leq 83,8^\circ$), 3634 réflexions mesurées, $6,2 \leq 2\theta \leq 118,0^\circ$, Cu $K\alpha$, monochromatisé au graphite, balayage ω , 3456 réflexions indépendantes, $-8 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 16$, $R_{\text{int}} = 0,05$. Réflexions de référence: $1375 \leq F_o(444) \leq 1551$, $1446 \leq F_o(\bar{4}\bar{4}\bar{4}) \leq 1648$. Facteurs de transmission compris entre 0,35 et 0,54. Détermination et affinement de structure comme (I). Facteur *B* global pour les H = 10,3 (4) Å². Facteur résiduel final $R = 0,089$ pour 3171 réflexions observées [$I > 2,5\sigma(I)$]. Poids unitaires. Facteurs *R* et certains facteurs de températures des groupes cyclohexyl et cyclooctyl élevés à mettre en relation avec le carac-

tère légèrement désordonné de ces cycles. Δ/σ final $< 0,03$. Un désordre dans le cyclooctyl n'est pas non plus inattendu sachant que la conformation la plus probable (bateau-chaise) est favorisée seulement par un gain d'énergie d'environ 6 kJ mol^{-1} sur les neuf autres conformations répertoriées (Hendrickson, 1964, 1967; Bixon & Lifson, 1967; Evans & Trotter, 1988; Evans & Boeyens, 1988). Limites des hauteurs de pic dans le Fourier-différence final $-0,5$ et $0,6 \text{ e Å}^{-3}$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.*

Discussion. (I) Les distances et les angles (Tableau 2) dans la chaîne sulfonylurée sont très proches de ceux observés dans le torasémide (variété II), molécules TIIA et TII B (Dupont, Campsteyn, Lamotte & Vermeire, 1978) et dans le '{[(dichloro-3,4 phényl-amino)-4 pyridyl-3]sulfonyl}-1 isopropyl-3 urée' (TCL) (Dupont, Dideberg & Delarge, 1980). L'allongement de C(6)—O(3) et de S(1)—O(2) par rapport à des liaisons doubles normales et le raccourcissement de N(3)—S(1) et de N(3)—C(6) par rapport à des liaisons simples standard montrent qu'il y a contribution des diverses formules de résonance définies dans Dupont, Dideberg, Delarge, Dive & Thunus (1982). L'une d'elles est présentée sur la Fig. 1(a). Les autres ont la charge négative localisée respectivement sur O(2), sur O(3) ou encore sur N(4), tandis qu'il y a formation d'un ion pyridinium, N(2) portant la charge +. Cette dernière hypothèse est confirmée par la valeur proche de 120° de l'angle C(3)—N(2)—C(4), significativement différente de celle rencontrée dans la pyridine [par exemple $116,2(3)^\circ$ dans la molécule *A* du torasémide, variété I (Dupont, Lamotte, Campsteyn & Vermeire, 1978)] et par le fait que N(2) est engagé dans une liaison hydrogène assez courte, décrite plus bas. Les angles dièdres φ_1 C(1)—C(5)—S(1)—N(3) $-39,8(4)$, φ_2 C(5)—S(1)—N(3)—C(6) $-66,7(4)$, φ_3 S(1)—N(3)—C(6)—N(4) $-179,6(6)$ et φ_4 N(3)—C(6)—N(4)—C(7) $-178,3(7)^\circ$ caractérisent une conformation γ suivant la nomenclature définie dans Dupont, Dideberg & Lamotte (1979). Cette conformation est caractérisée idéalement par $\varphi_1 = -90$, $\varphi_2 = -90$, $\varphi_3 = 180$ et $\varphi_4 = 180^\circ$. Elle favorise la liaison hydrogène intramoléculaire N(1)—H(10)···N(3) $2,881(3) \text{ Å}$, N(1)—H(10) $1,08(3)$, N(3)—H(10) $2,09(3) \text{ Å}$, \angle N(1)—H(10)···N(3) $127(7)^\circ$. La conformation du

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54133: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques (× 10⁴) et les B_{eq}, avec les écarts-type
$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
(I)				
C(1)	6123 (2)	-48 (2)	9261 (3)	4,7 (2)
C(2)	5987 (2)	-470 (2)	9858 (3)	5,5 (2)
C(3)	5444 (3)	-786 (2)	10147 (3)	5,2 (2)
C(4)	5128 (2)	-303 (2)	9308 (3)	4,6 (2)
C(5)	5664 (2)	34 (2)	9006 (3)	4,3 (2)
C(6)	6416 (3)	1400 (3)	9158 (4)	5,8 (3)
C(7)	7102 (3)	2228 (3)	9952 (5)	7,6 (3)
C(8)	7457 (5)	2102 (5)	10486 (6)	12,9 (7)
C(9)	7598 (6)	2468 (6)	11254 (7)	16,5 (8)
C(10)	7925 (6)	3058 (6)	11034 (8)	15,1 (7)
C(11)	7628 (6)	3246 (5)	10473 (8)	14,0 (7)
C(12)	7429 (5)	2846 (4)	9699 (7)	13,6 (6)
C(13)	7146 (2)	216 (3)	9219 (4)	6,1 (3)
C(14)	7570 (3)	449 (3)	8514 (4)	7,9 (3)
C(15)	8129 (4)	437 (5)	8639 (7)	12,0 (6)
C(16)	8424 (8)	614 (13)	9232 (9)	38,3 (33)
C(17)	8350 (7)	631 (12)	10039 (12)	33,8 (24)
C(18)	7802 (6)	413 (8)	10405 (8)	21,4 (13)
C(19)	7381 (4)	545 (5)	9971 (5)	10,8 (5)
N(1)	6648 (2)	267 (2)	8964 (3)	5,6 (2)
N(2)	5015 (2)	-707 (2)	9872 (3)	4,9 (2)
N(3)	6351 (2)	1104 (2)	8460 (3)	5,2 (2)
N(4)	6939 (2)	1862 (2)	9238 (3)	7,1 (2)
O(1)	5810 (2)	329 (2)	7530 (2)	5,9 (2)
O(2)	5264 (2)	631 (2)	8363 (2)	5,8 (2)
O(3)	6055 (2)	1264 (2)	9707 (3)	7,1 (2)
S(1)	5759 (1)	555 (1)	8284 (1)	5,0 (1)
(II)				
C(1)	2343 (7)	8673 (4)	9037 (4)	3,4 (2)
C(2)	3751 (7)	9268 (5)	9009 (4)	4,2 (2)
C(3)	5245 (7)	8672 (5)	9449 (4)	4,4 (2)
C(4)	4168 (7)	6938 (5)	9980 (4)	3,8 (2)
C(5)	2628 (6)	7467 (4)	9541 (4)	3,2 (1)
C(6)	-542 (7)	6865 (5)	8139 (4)	4,1 (2)
C(7)	-2116 (8)	6580 (6)	6875 (4)	5,0 (2)
C(8)	-3776 (10)	6258 (9)	7318 (6)	8,6 (4)
C(9)	-5269 (13)	6690 (12)	6629 (8)	11,6 (5)
C(10)	-4584 (20)	6118 (11)	5772 (11)	15,4 (7)
C(11)	-2933 (18)	6421 (18)	5309 (8)	19,9 (9)
C(12)	-1438 (14)	6046 (14)	5989 (6)	14,5 (6)
C(13)	495 (7)	10465 (5)	8070 (4)	4,5 (2)
C(14)	-1571 (8)	11001 (5)	8146 (5)	4,8 (2)
C(15)	-2187 (9)	12261 (5)	7558 (5)	5,5 (2)
C(16)	-2940 (11)	12231 (8)	6633 (5)	7,4 (3)
C(17)	-1725 (14)	11490 (7)	5898 (6)	8,6 (3)
C(18)	-1070 (15)	10168 (11)	6201 (7)	11,6 (5)
C(19)	902 (13)	9702 (9)	6521 (6)	9,3 (4)
C(20)	1429 (10)	10393 (7)	7095 (5)	6,4 (3)
N(1)	843 (5)	9229 (4)	8623 (3)	3,9 (1)
N(2)	5445 (6)	7541 (4)	9920 (4)	4,5 (2)
N(3)	889 (6)	6245 (4)	8695 (3)	4,0 (1)
N(4)	-691 (7)	6139 (4)	7527 (4)	7,0 (2)
N(5)	2696 (7)	13249 (5)	8023 (4)	5,0 (2)
O(1)	-645 (5)	7372 (4)	10063 (3)	5,0 (1)
O(2)	1822 (6)	5447 (4)	10269 (3)	5,3 (1)
O(3)	-1420 (5)	7905 (3)	8181 (3)	5,0 (1)
O(4)	3420 (6)	12149 (4)	8188 (4)	5,9 (2)
O(5)	1566 (7)	13670 (5)	7448 (4)	8,1 (2)
O(6)	3083 (5)	13996 (4)	8463 (3)	5,4 (1)
S(1)	1031 (2)	6594 (1)	9728 (1)	4,0 (1)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de valence, avec les écarts-type

	(I)	(II)
C(2)—C(1)	1,419 (7)	1,431 (7)
C(5)—C(1)	1,434 (7)	1,420 (7)
C(3)—C(2)	1,365 (7)	1,357 (7)
N(2)—C(3)	1,361 (6)	1,335 (7)
N(2)—C(4)	1,358 (6)	1,341 (6)
C(5)—C(4)	1,366 (7)	1,373 (7)
S(1)—C(5)	1,774 (5)	1,761 (5)
N(1)—C(1)	1,334 (6)	1,334 (6)
N(3)—C(6)	1,378 (7)	1,419 (6)
N(4)—C(6)	1,346 (7)	1,352 (7)
O(3)—C(6)	1,253 (6)	1,204 (6)
N(4)—C(7)	1,471 (8)	1,482 (6)
N(3)—S(1)	1,575 (5)	1,643 (4)
O(1)—S(1)	1,439 (4)	1,431 (4)
O(2)—S(1)	1,458 (3)	1,432 (4)
C(8)—C(7)	1,472 (11)	1,467 (10)
C(9)—C(8)	1,547 (12)	1,560 (10)
C(10)—C(9)	1,434 (15)	1,469 (15)
C(11)—C(10)	1,482 (15)	1,460 (21)
C(12)—C(11)	1,598 (13)	1,553 (12)
C(12)—C(7)	1,509 (10)	1,484 (11)
N(1)—C(13)	1,484 (6)	1,474 (7)
C(14)—C(15)	1,542 (10)	1,532 (8)
C(15)—C(16)	1,211 (15)	1,548 (9)
C(17)—C(16)	1,368 (18)	1,525 (11)
C(18)—C(17)	1,431 (18)	1,466 (13)
C(19)—C(18)	1,536 (13)	1,584 (12)
C(19)—C(13)	1,487 (9)	
C(20)—C(19)		1,410 (11)
C(20)—C(13)		1,500 (9)
O(4)—N(5)		1,225 (6)
O(5)—N(5)		1,239 (6)
O(6)—N(5)		1,272 (6)
C(2)—C(1)—N(1)	122,8 (5)	121,8 (5)
C(5)—C(1)—C(2)	115,9 (5)	116,1 (4)
C(5)—C(1)—N(1)	121,3 (5)	122,1 (4)
C(3)—C(2)—C(1)	121,3 (5)	119,8 (5)
N(2)—C(3)—C(2)	121,0 (5)	121,9 (5)
C(4)—N(2)—C(3)	119,7 (4)	121,3 (4)
C(5)—C(4)—N(2)	122,0 (5)	120,5 (5)
C(4)—C(5)—C(1)	120,0 (5)	120,5 (4)
C(4)—C(5)—S(1)	117,8 (4)	115,3 (4)
C(1)—C(5)—S(1)	122,2 (4)	124,1 (4)
N(3)—C(6)—N(4)	113,1 (5)	109,9 (5)
N(3)—C(6)—O(3)	126,5 (6)	124,3 (5)
N(4)—C(6)—O(3)	120,2 (6)	125,8 (5)
C(6)—N(3)—S(1)	118,7 (4)	123,2 (4)
C(7)—N(4)—C(6)	121,8 (5)	120,0 (5)
N(3)—S(1)—C(5)	107,3 (2)	106,0 (2)
N(3)—S(1)—O(1)	107,2 (2)	110,3 (2)
N(3)—S(1)—O(2)	115,1 (2)	104,9 (2)
O(1)—S(1)—C(5)	105,3 (2)	106,9 (2)
O(2)—S(1)—C(5)	105,7 (2)	106,8 (2)
O(2)—S(1)—O(1)	115,2 (2)	120,9 (3)
N(4)—C(7)—C(8)	110,3 (7)	110,3 (5)
C(9)—C(8)—C(7)	109,7 (10)	110,7 (7)
C(10)—C(9)—C(8)	108,5 (11)	108,5 (9)
C(11)—C(10)—C(9)	113,9 (13)	112,7 (10)
C(12)—C(11)—C(10)	109,7 (10)	111,1 (11)
C(7)—C(12)—C(11)	109,7 (9)	110,4 (8)
C(12)—C(7)—C(8)	109,6 (8)	112,0 (8)
C(12)—C(7)—N(4)	109,3 (4)	108,8 (6)
C(13)—N(1)—C(1)	124,0 (5)	124,5 (4)
C(14)—C(13)—N(1)	105,5 (5)	106,9 (4)
C(15)—C(14)—C(13)	115,1 (6)	114,0 (5)
C(16)—C(15)—C(14)	124,2 (12)	114,4 (6)
C(17)—C(16)—C(15)	137,9 (18)	119,1 (6)
C(18)—C(17)—C(16)	123,1 (15)	115,9 (8)
C(19)—C(18)—C(17)	116,0 (14)	116,6 (10)
C(13)—C(19)—C(18)	114,0 (9)	
C(20)—C(19)—C(18)		118,5 (8)
C(19)—C(13)—C(14)	113,1 (6)	

cyclohexyl est 'chaise' avec des angles de torsion endocycliques successivement autour des liaisons C(7)—C(8) à C(12)—C(7) respectivement égaux à 62 (1), -63 (1), 60 (1), -55 (1), 51 (1) et 57 (1)°. Le cycloheptyl se rapproche également du type 'chaise'

Table 2 (cont.)

	(I)	(II)
C(13)—C(20)—C(19)		118,2 (7)
C(19)—C(13)—N(1)	108,9 (5)	
C(20)—C(13)—C(14)		116,2 (5)
C(20)—C(13)—N(1)		109,8 (5)
O(6)—N(5)—O(4)		119,5 (5)
O(6)—N(5)—O(5)		118,0 (5)
O(5)—N(5)—O(4)		122,5 (5)

avec les angles dièdres endocycliques successifs autour de C(13)—C(14) à C(19)—C(13) 61 (1), -49 (2), 37 (4), -2 (5), -42 (2), 73 (1), -77 (1)°, à comparer avec les valeurs théoriques 64, -83, 66, 0, -66, 84, -64° (Evans & Trotter, 1988; Hendrickson, 1967). La cohésion du cristal est assurée par des liaisons de van der Waals et par une liaison hydrogène N(2)⁺—H(20)⋯O(3ⁱ) [(i) 1 - x, -y, 2 - z] avec N(2)⋯O(3ⁱ) 2,606 (6), N(2)—H(20) 1,05 (6), H(20)—O(3ⁱ) 1,56 (6) Å, ∠N(20)—H(20)⋯O(3ⁱ) 168 (7)°.

(II) Le Tableau 2 reprend également les distances et les angles du dérivé cyclooctyl. Leurs valeurs dans la chaîne sulfonyleurée sont comparables à celles dans l'hydrogénéonitrate de l'étyl-1 [(cyclooctyl-4 pyridyl-3)sulfonyl]-3 urée (Dupont, Lewinski, Stadnicka & Delarge, 1981). Il n'y a donc pas ici de délocalisation. C'est en tout cas la formule représentée par la Fig. 1(b) qui prédomine. Les angles de torsion φ_1 69,0 (4), φ_2 -101,7 (4), φ_3 -157,6 (5) et φ_4 179,1 (6)° correspondent plutôt à la forme α (Dupont, Dideberg & Lamotte, 1979), les valeurs idéales étant respectivement 90, -90, 180 et 180°. Cette conformation rapproche N(1) de O(1) et de O(3) avec formation de la liaison hydrogène intramoléculaire N(1)—H(10)⋯O(3) où N(1)⋯O(3) vaut 2,815 (7), N(1)—H(10) 1,08 (7), H(10)—O(3) 1,83 (7) Å, ∠N(1)—H(10)⋯O(3) 149 (5)°. Le contact N(1)⋯O(1) est à la limite d'une liaison hydrogène avec une distance de 3,057 (7) Å et ∠N(1)—H(10)⋯O(1) = 122 (5)°. Le cyclohexyl est du type 'chaise': angles de torsions endocycliques donnés dans le même ordre que pour (I) -57 (1), 58 (1), -58 (1), 57 (1), -53 (1) et 54 (1)°. Le cyclooctyl est proche de la conformation théorique 'bateau-chaise' dont les valeurs sont reprises dans Evans & Trotter (1988) d'après Hendrickson (1967): 102,2, -65,0, 65,0, -102,2, 44,7, 65,0, -65,0, et -44,7°. On calcule effectivement dans (II) les angles dièdres endocycliques suivants 102,8 (6), -60,1 (7), 61,1 (9), -98,5 (10), 42,7 (11), 66,0 (9), -58,6 (8) et -53,4 (7)° suivant l'ordre des liaisons C(14)—C(15), C(15)—C(16), etc. L'angle C(3)—N(2)—C(4) [121,3 (4)°] est caractéristique d'un noyau pyridinium (voir plus haut). Par ailleurs le groupement NO₃ présente une distorsion, N(5)—O(6) étant significativement plus long que les deux autres liaisons

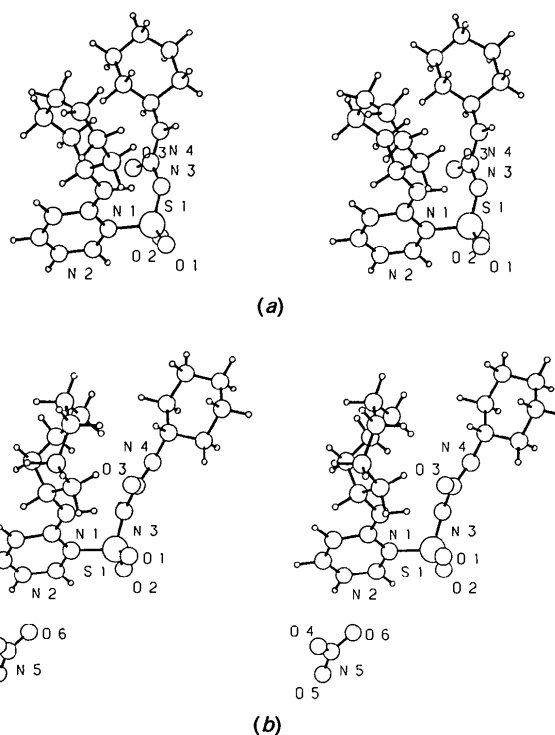


Fig. 2. Vue stéréoscopique du composé (a) (I) et (b) (II).

N—O. Ces deux éléments conduisent à l'hypothèse de la coexistence de deux formes de résonance où H serait lié respectivement à N(2) et à O(6). Ceci est en accord avec la liaison hydrogène N(2)⋯O(6) = 2,852 (6) Å où H serait 'partagé' entre N(2) et O(6). En particulier, la forme N2⁺—H(20)⋯O(6) (Fig. 1b) est caractérisée par les paramètres géométriques suivants: N(2)—H(20) = 1,08 (6) et H(20)—O(6) = 2,05 (5) Å, ∠N(2)—H(20)⋯O(6) = 128 (6)°. Les autres liaisons hydrogène sont: N(3)—H(30)⋯O(6) avec N(3)—O(6) = 2,708 (6), N(3)—H(30) = 1,08 (6) et H(30)—O(6) = 1,70 (5) Å, ∠N(3)—H(30)⋯O(6) = 152 (6)°; N(4)—H(40)⋯O(5) avec N(4)—O(5) = 2,893 (6), N(4)—H(40) = 1,08 (6) et H(40)—O(5) = 1,82 (5) Å, ∠N(4)—H(40)⋯O(5) = 173 (6)°.

La Fig. 2 présente une vue stéréoscopique des composés (I) et (II).

Les auteurs remercient M. M. Vermeire pour son assistance technique, principalement au niveau des mesures diffractométriques, et le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le crédit alloué au programme de recherche dont ce travail constitue une partie.

Références

- BIXON, M. & LIFSON, S. (1967). *Tetrahedron*, **23**, 769–784.
 DUPONT, L., CAMPSTEYN, H., LAMOTTE, J. & VERMEIRE, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2659–2662.

- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & DELARGE, J. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 1105–1110.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O., DELARGE, J., DIVE, G. & THUNUS, L. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1495–1500.
- DUPONT, L., DIDEBERG, O. & LAMOTTE, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2817–2820.
- DUPONT, L., LAMOTTE, J., CAMPSTEYN, H. & VERMEIRE, M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1304–1310.
- DUPONT, L., LEWINSKI, K., STADNICKA, K. & DELARGE, J. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 925–930.
- EVANS, D. G. & BOEYENS, J. C. A. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 663–671.
- EVANS, S. V. & TROTTER, J. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 63–72.
- HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4537–4547.
- HENDRICKSON, J. B. (1964). *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4854–4866.
- HENDRICKSON, J. B. (1967). *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7036–7061.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- SHELDRICK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Programme pour la solution des structures cristallines. Univ. de Göttingen, Allemagne.

Acta Cryst. (1991). **C47**, 2156–2159

Structure of 9-Nitro-[4]peristylane-1,5-dione

BY HERMAN L. AMMON

Department of Chemistry and Biochemistry, University of Maryland, College Park, MD 20742, USA

AND LEO A. PAQUETTE

Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

(Received 3 January 1991; accepted 2 April 1991)

Abstract. Decahydro-1,6:3,4-dimethano-3a-nitro-cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene-2,5-dione (II), C₁₂H₁₁NO₄, *M_r* = 233.2, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 13.378 (7), *b* = 6.614 (1), *c* = 23.040 (15) Å, β = 92.53 (5)°, *V* = 2036.6 (4) Å³, *Z* = 8, *D_x* = 1.521 g cm⁻³, *Cu Kα*, λ = 1.54178 Å, μ = 9.3 cm⁻¹, *F*(000) = 1312, *T* = 293 K, final *R* = 0.047, *wR* = 0.075 for 3075 reflections with *I* > 3σ(*I*). There are no unusually short intermolecular distances. A comparison of the molecular densities and packing coefficients of (I) [4]peristylane-1,5-dione with (II), indicates that the change in crystal density from (I) (1.415 g cm⁻³) to (II) (1.521 g cm⁻³) is the sole result of an increase in molecular density with NO₂ substitution. The packing coefficients for (I) and (II) are identical.

Introduction. Density is an important property of energetic materials, such as propellants and explosives. Characteristics such as detonation velocity and pressure are functions of density as is the quantity of material that can be packed into a limited volume. The principal determinants of crystal density are the molecular density (molecular mass/molecular volume) and the crystal packing efficiency. The volume of a molecule can be calculated by an appropriate overlap-corrected summation of atomic van der Waals radii. The crystal unit-cell volume per molecule includes contributions from both the

molecular volume and the space between molecules in the crystal. Kitaigorodskii (1961) coined the term 'packing coefficient' (molecular volume/unit-cell volume) as an expression of the crystal packing efficiency. Clearly, the most dense crystals, for a series of C—H—N—O-containing molecules, will have both high molecular densities and high packing coefficients.

Ordinarily, the replacement of a low-density atom (*e.g.* H) by a high-density atom or group (*e.g.* NO₂) produces an increase in the crystal density because of an increase in the molecular density. Such a change in the crystal density, however, could be mitigated or possibly reversed if the high-density replacement group diminished the crystal packing efficiency. The influence of an additional nitro-group substituent on the crystal densities of a series of [4]peristylane derivatives recently has been investigated by Shen & Paquette (1989), who showed that for several pairs of compounds replacement of a basal H atom by a nitro group does not lead invariably to a concomitant increase in crystal density. For example, within the four [4]peristylanes whose structures are shown below, there is the expected crystal density increase with nitro substitution from (I) to (II) (1.41 to 1.52 g cm⁻³), but essentially no change from (III) to (IV) (1.62 to 1.63 g cm⁻³). We have undertaken the determination of the crystal structures of several of the [4]peristylanes to enable a detailed study to be